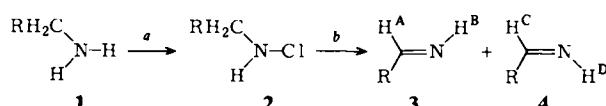


Dynamische Gasphasen-/Festphasen-Reaktionen im Vakuum: *N*-Chlorierung primärer Amine und α -Eliminierung der entstehenden Chloramine; Synthese reaktiver (*E*)- und (*Z*)-Aldimine

Von Jean-Claude Guillemin und Jean-Marc Denis*

Die (*E*)- und (*Z*)-Aldimine 3 bzw. 4 sind Zwischenstufen bei der chemischen und enzymatischen Oxidation primärer Amine sowie bei der Dehydratisierung von Aldehyd-Ammoniak-Addukten. Einige Aldimine wurden als Pyrolyseprodukte von Alkylaminen, von cyclischen Aldimin-Trimeren und von Alkylaziden beobachtet; über ihre Konfiguration ist wenig und teilweise widersprüchliches bekannt. Wir berichten hier über die erste Isolierung und Charakterisierung sowohl der (*E*)- als auch der (*Z*)-Isomere von freien Aldiminen.

Die Synthese von 3a–3f und 4a–4f gelang durch dynamische Gasphasen-/Festphasen-Reaktion im Vakuum^[1], wobei die vielen Stufen in einem „Eintopfverfahren“ durchgeführt werden. Auf eine Chlorierung der primären Amine 1 mit festem *N*-Chlorsuccinimid (NCS) folgt eine α -Eliminierung der primär entstandenen *N*-Chloramine 2^[7] mit festem Kalium-*tert*-butylalkoholat^[13] (Schema 1).



a, R = CH₃; b, R = C₂H₅; c, R = C₃H₇; d, R = CH=CH₂; e, R = CH₂—CH=CH₂; f, R = -(CH₂)₂—CH=CH₂

Schema 1. Synthese von 3a–3f und 4a–4f. a: Festes NCS, RT, 10⁻¹ Torr; b: festes KOtBu, 55 °C, 10⁻¹ Torr. Bei 3e und 4e ist R=CH=CH—CH₃, die CC-Doppelbindung ist (*E*)-konfiguriert.

Insbesondere zur Synthese der sehr instabilen ungesättigten *N*-Chloramine 2d–2f bewährte sich die sukzessive Vakuum-Chlorierung/-Eliminierung. In guten Ausbeuten wurde ein Gemisch der reaktiven Aldimine 3 und 4 erhalten, das durch Tieftemperatur-IR- (−196 °C) und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie (−100 °C) charakterisiert wurde (Tabelle 2). Eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung findet bei

Tabelle 2. (*E*)- und (*Z*)-Aldimine 3 bzw. 4 aus 1 [a].

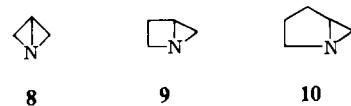
Ausb. 3 + 4 [%] [b]	3/4	¹ H-NMR [c]		IR [d] $\tilde{\nu}$ (C=N) [cm^{-1}]
		³ J _{H,H^a} [Hz]	³ J _{H,H^b} [Hz]	
a	89	2.3/1	15.9	1642
b	85	2.6/1	16.1	1640
c	55	3.0/1	15.4	1640
d	30 [e]	2.7/1	15.9	1638
e [f]	53	2.3/1	15.5	1639
f	52	2.3/1	15.6	1640

[a] Für Methanimin sind folgende Werte bekannt: ¹H-NMR: ³J_{H,H} = 17.0 Hz, ³J_{H,H} = 25.0 Hz; IR: $\tilde{\nu}$ (C=N) = 1639 cm^{-1} [1c]. [b] Die Ausbeuten wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (*t*BuOH interner Standard). [c] 10proz. Lösung in CD₂Cl₂/CFCl₃ bei −100 °C, TMS interner Standard. [d] NaCl-Fenster, gekühlt mit flüssigem Stickstoff. [e] Zusammen mit 45% 8. [f] Es entstehen durch Base-katalysierte Isomerisierung nur die 1-Propenyl-Derivate.

tiefen Temperaturen nicht statt. Hauptprodukt ist in allen Fällen das (*E*)-Isomer (> 72%), obwohl es – wie im Falle

[*] Dr. J.-M. Denis, J.-C. Guillemin
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Associé à l'E.N.S.C.L., E.R.A. C.N.R.S. Nr. 827
Université des Sciences et Techniques de Lille
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex (Frankreich)

von 3a gefunden wurde^[14] – thermodynamisch instabiler ist. Ein Beweis für die Konstitution der Imine ist die Bildung von *s*-Triazinen. In Abwesenheit eines Lösungsmittels polymerisieren die Imine bei ca. −120 °C.



Die Umwandlung von 2 nach 3/4 verläuft vor allem – wie auch Markierungsexperimente ergaben – als α -Eliminierung; typische Nitren-Reaktionen, insbesondere die intramolekulare Cyclisierung durch C—H-Insertion, wurden jedoch nicht beobachtet. Aus 2d entstand als Hauptprodukt der Eliminierung 1-Azabicyclo[1.1.0]butan 8^[18], aus 2e und 2f bildete sich aber kein 9 bzw. 10.

Eingegangen am 6. April,
in veränderter Fassung am 28. Juli 1982 [Z 5/6]
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1515–1524

[1] a) J.-M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 515; b) J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, A. Lablache-Combier, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1982) 468; c) C. Braillon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J.-M. Denis, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 122.

[7] Die *N*-Chloramine 2 wurden durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie sowie durch IR- und Massenspektroskopie charakterisiert.

[13] Früher [1a] haben wir KOtBu auf Silicagel oder Al₂O₃ verwendet, um das Sublimieren der Base, das oberhalb 10 °C stattfindet, zu verhindern. Ist die HCl-Eliminierung aus primären Chloraminen schon bei niedrigeren Temperaturen (< 55 °C) möglich, so kann direkt festes KOtBu benutzt werden.

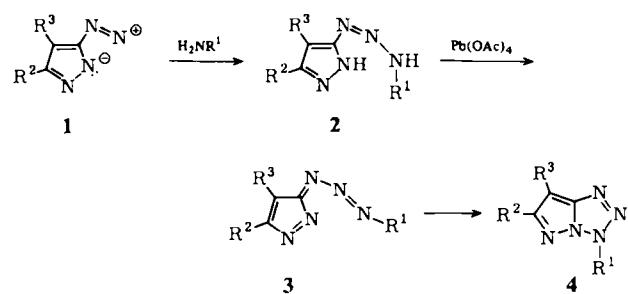
[14] I. Stolkin, T. K. Ha, H. Günthard, *Chem. Phys.* 21 (1977) 327.

[18] W. Funke, *Angew. Chem.* 81 (1969) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 70.

Eine ringaufbauende Synthese von *N*-Glycosiden: Dehydrierung von Glycosyl-triazeno-1*H*-pyrazolen**

Von Günter Ege*, Karlheinz Gilbert und Reinhard Heck
Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der ringaufbauenden Synthese von *N*-Glycosiden^[2c] wird der Heterocyclus *nach* dem Glycosidierungsschritt aufgebaut. Wir berichten über einen Syntheseweg, der zu 3*H*-Pyrazolo[1,5-*d*]tetrazolen 4 führt und auf dem *N*-Glycoside dieses heterobicyclischen Systems sowie verwandte



[*] Prof. Dr. G. Ege, K. Gilbert, R. Heck
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Reaktionen mit Diazoazolen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch Chemikalienspenden der BASF Aktiengesellschaft und der Dynamit Nobel Aktiengesellschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: G. Ege, K. Gilbert, *J. Heterocycl. Chem.* 18 (1981) 675.

Substitutionsprodukte zugänglich sind. 3-Diazo-3*H*-pyrazole **1** reagieren mit primären Aminen zu 3-monosubstituierten 1-Pyrazolyltriazenen **2**, die in Einzelfällen aus der Reaktionslösung (CH_2Cl_2) auskristallisieren (z. B. mit $\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$ für $\text{R}^1=4-\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ und $\text{R}^1=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$). Dehydriert man die Triazene **2**^[3] in Lösung oder in Suspension mit Blei(IV)-acetat, so entstehen die farblosen bis orangegelben Pyrazotetrazole **4**.

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte von **4a–4n**; $\text{R}^2=\text{CH}_3$, [a].

4	R^1	R^3	Ausb. [%]	Fp [$^\circ\text{C}$]
a	$4-\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4-$	C_6H_5	69	215–217
b	$3-\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4-$	C_6H_5	78	150–152
c	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2-$	C_6H_5	61	139–140
d	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2-$	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$	54	121–123
e	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$	C_6H_5	65	126–128
f		C_6H_5	63	154–156
g		C_6H_5	58	103–104
h		$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$	81	98–100
i [b]		Br	60	151–153
j		C_6H_5	45	146–147
k		C_6H_5	58	122–123
l [b]		Br	61	133–136
m		C_6H_5	37	141–143
n		C_6H_5	21	122–124

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten. Die Ausbeuten sind auf 1*H*-Pyrazol-3-amine, Vorstufen von **1**, bezogen. [b] $\text{R}^2=\text{H}$.

Diese neue Synthese für das bicyclische System **4** zeichnet sich durch große Variabilität bezüglich R^1 , R^2 und R^3 aus (Tabelle 1). Aus Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-glucosamin und *O*-acetylierten Pento- und Hexo-1-pyranosylaminen werden die Glycoside **4j–4n** gebildet, wobei in **4k–4n** nach den ¹H-NMR-Spektren ($J_{1,2}=8.5–9.5$ Hz) die Heterocyclen β -glycosidisch mit den Zuckerresten verknüpft sind. Die *N*-Glycoside **4k–4n** sind im kristallinen Zustand stabil; in protonischen Lösungsmitteln tritt jedoch langsam unter Abspaltung des Zuckerrestes Ringöffnung zum entsprechenden 3-Azido-1*H*-pyrazol ein.

Bei der neuen Ringsynthese **1→4** wird das Stickstoffatom eines primären Amins in einer [7+1]-Cycloreaktion^[5] in den Heterobicyclus eingebaut; auf eine Kupplung (**1→2**) und eine Dehydrierung (**2→3**) folgt eine 1,8-Elektrocyclisierung^[7] zum 1,2,3,3a,4-Pentaazapentalen-System **4**.

Eingegangen am 24. Mai,
in veränderter Fassung am 23. Juli 1982 [Z 52]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1508–1514

[2] c) R. R. Schmidt, J. Karg, W. Guillard, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2433.
[3] Bisher wurde erst eine unter Cyclisierung verlaufende Dehydrierung eines Triazens beschrieben: A. Messmer, A. Gelleri, *Angew. Chem.* 77 (1965) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 154.
[5] G. Ege, K. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1567.

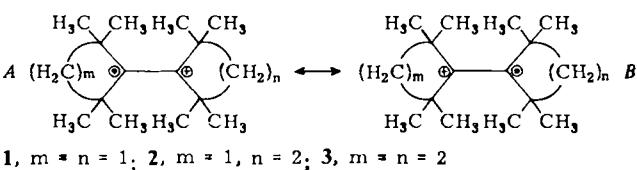
[7] So bezeichnet in Anlehnung an 1,5-Elektrocyclisierungen; vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; frühere Beispiele für 1,8-Elektrocyclisierungen siehe E. N. Marvell: *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York 1980, S. 379 ff.

Ist das ungepaarte Elektron in Radikalkationen sterisch gehinderter Alkene lokalisiert oder delokalisiert?**

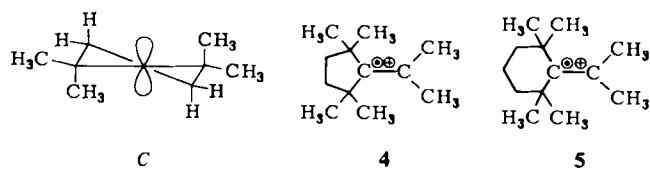
Von Horst Eierdanz und Armin Berndt*

Für die sterisch gehinderten Radikalkationen **1–3** wurde kürzlich^[1] ein Elektronenaustausch zwischen den *lokalisier-ten* Strukturen **A** und **B** postuliert; dessen Frequenz soll mit zunehmender sterischer Hinderung stark abnehmen, und **3** soll sich ESR-spektroskopisch wie ein Alkyradikal verhalten.

Wir haben jetzt durch ¹³C-Markierung eines sp^2 -C-Atoms von **3** gezeigt, daß das ungepaarte Elektron in **3** – und damit auch in den weniger gehinderten Radikalkationen **1** und **2** – *delokalisiert* ist.



Die *lokalierte* Struktur **A** oder **B** für **3** wurde daraus abgeleitet, daß nur 12 der insgesamt 24 Methylprotonen und nur vier der insgesamt acht Methylenprotonen zu einer Aufspaltung des ESR-Spektrums führen. Hieraus wurde geschlossen, daß das ungepaarte Elektron mit Protonen „nur einer Cyclopentyliden-Hälfte“^[1] koppelt. Der Befund ist aber auch mit einer *delokalisierten* Struktur **A↔B** in Einklang, wenn man annimmt, daß die Cyclopentylidenringe in einer im Vergleich zur ESR-Zeitskala fixierten Konformation **C**^[2] mit insgesamt je vier axialen und äquatorialen Methylgruppen und Methylenprotonen vorliegen, von denen nur je eine Sorte mit dem ungepaarten Elektron koppelt.



Diese Alternative erscheint zunächst wenig ansprechend, da sie mit einer hohen Inversionsbarriere^[6a] und verschwindend kleinen Kopplungskonstanten für die Hälfte aller Protonen^[6c] vereinbart werden muß. Einen Hinweis darauf, daß sie dennoch zutreffen könnte, erhielten wir bei der Untersuchung der Radikalkationen **4** und **5** ($a_{\beta-\text{CH}}^{\text{H}} = 14.3$ bzw. 13.8 G), die bei -90°C ESR-Kopplungskonstanten von 2.3 bzw. 2.5 G (3: 2.03 G^[1]) für nur sechs der zwölf γ -Methylprotonen aufweisen.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Eierdanz
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.